

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 8 月 15 日 (15.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/063693 A1

(51) 国際特許分類: H01L 29/06, 21/28, 27/10, 29/78,
43/08, H01J 1/304, 9/02, B82B 1/00

350-0395 埼玉県比企郡鳩山町赤沼2520番地 株式会
社 日立製作所 基礎研究所内 Saitama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/00886

(74) 代理人: 弁理士 小川勝男(OGAWA, Katsuo); 〒103-
0025 東京都中央区日本橋茅場町二丁目9番8号 友泉
茅場町ビル 日東国際特許事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2001 年 2 月 8 日 (08.02.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL,
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会
社 日立製作所 (HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒101-8010
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

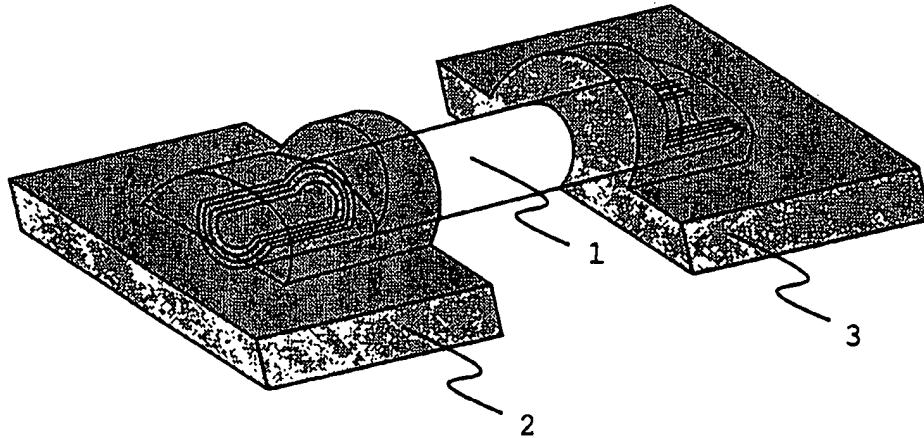
(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 橋詰 富
博 (HASHIZUME, Tomihiro) [JP/JP]. 石橋 雅 義
(ISHIBASHI, Masayoshi) [JP/JP]. 加藤 美 登 里 (KATO,
Midori) [JP/JP]. 平家 誠 嗣 (HEIKE, Seiji) [JP/JP]; 〒

[続葉有]

(54) Title: CARBON NANOTUBE ELECTRONIC DEVICE AND ELECTRON SOURCE

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブ電子素子および電子源



(57) Abstract: An electronic device and an electron source comprising a multilayer carbon nanotube in which electrodes are so constituted as to be connected electrically with a large number of tubular graphene sheets among tubular graphene sheets of the multilayer carbon nanotube arranged concentrically or spirally. Ideally, the electrodes are connected electrically with all tubular graphene sheets. In order to decrease the contact resistance between the electrode and the tubular graphene sheets, the carbon nanotube is cut immediately before fabricating the electrode, or impurities between the electrodes and the tubular graphene sheets are removed and the electrodes are formed of a metal making strong chemical bond with a carbon atom. The contact resistance between the multilayer carbon nanotube and the electrodes can be decreased while decreasing the electrical resistance of the multilayer carbon nanotube.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 02/063693 A1



添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

多層カーボンナノチューブを構成要素とする電子素子および電子源において、多層カーボンナノチューブの同軸入れ子状または渦巻き状に配置されている個々の円筒状グラフェンシートのうちその多数の円筒状グラフェンシートに電氣的に接続されるように電極を構成する。理想的には、その電極は、全ての円筒状グラフェンシートに電氣的に接続される。さらに、電極と円筒状グラフェンシート間の接触抵抗を減少するために、電極を構成する直前にカーボンナノチューブを切削し、または、電極と円筒状グラフェンシート間の不純物の除去を行い、かつ、炭素原子と強い化学結合をする金属を用いて電極を形成する。これにより、多層カーボンナノチューブ—電極間の接触抵抗および多層カーボンナノチューブの電気抵抗を減少できる。

カーボンナノチューブ電子素子および電子源

技術分野

本発明はカーボンナノチューブを用いた電子素子および電子源に係り、特にカーボンナノチューブと電極間の接触抵抗およびカーボンナノチューブの電気抵抗を低減できる電極形成手法およびそれを用いた電子素子および電子源に関する。

背景技術

10 半導体エレクトロニクス産業は、極微細加工技術を基礎にして、半導体電子素子の動作速度向上・高度集積化・低消費電力化を達成し、高度な発展を遂げてきた。半導体エレクトロニクス産業のさらなる発展を支えるために、半導体電子素子のさらなる極微細化が望まれている。近年発見されたカーボンナノチューブは、従来のカーボンファイバーとは異なり、直径が100-200nm以下（典型的
15 には1-50nm）のチューブ状の材料で、その固有の形状により極微細電子素子および電子源への応用が期待されている。

炭素原子が共有結合することによって形成された蜂の巣状の平面網目ネットワークとして、単原子層のグラファイトシート（グラフェンシート）が存在するが、カーボンナノチューブは、このグラフェンシートを切り抜いて継ぎ目が分からないように円筒状に丸めた構造を基本とする高分子である。この円筒状グラフェンシート1本からなるカーボンナノチューブを単層カーボンナノチューブ（SWNT: single-walled carbon nanotube）と呼び、複数個の円筒状グラフェンシートが同軸入れ子状に配置したもの（MWNT: multi-walled carbon nanotube）（Nature354巻の56頁（1991年）（飯島））あるいは1枚の円筒状グラフェンシートが渦巻状になって多層構造を持つもの（Journal of
25 Applied Physics31巻の238頁（1960年）（Bacon））をここでは多層カーボ

ンナノチューブと呼ぶ。

Applied Physics Letters 60巻の2204頁(1992年)(齋藤(理)ら(I))
の理論解析で明らかにされているように、単層カーボンナノチューブの電子状態
(電気的な特性)は、その直径と巻き方(カイラリティ)により特徴付けられ、
5 1/3は金属的な電子状態を持ち、残りの2/3は半導体的な電子状態を持つ。
そして、単層カーボンナノチューブの製法を選ぶことにより、金属的なまたは半
導体的なカーボンナノチューブのうちどちらか一方を選択的に作成する製法は、
現在までに、未だ知られていない。

多層カーボンナノチューブの層間距離は、グラファイト結晶の層間距離と比べ
10 て2-3%ほど広いに過ぎず、0.34-0.35 nmである。多層カーボンナ
ノチューブの層間は、グラファイト結晶の場合と同様に、ファンデルワールス力
による弱い相互作用により結合しているため、Journal of Applied Physics
73巻の494頁(1993年)(齋藤(理)ら(II))で理論的に解析されているよう
に、多層カーボンナノチューブの層間における電子状態の影響は比較的小さく、
15 多層カーボンナノチューブの各層の電気的な性質(金属的なか半導体的か)は、各
層の固有の性質が保持される。また、多層カーボンナノチューブの各層の円筒状
グラフェンシートにおいてカーボンナノチューブの巻き方(カイラリティ)に
も相関が無いことが分かっている、結局、多層カーボンナノチューブは、金属的
な単層カーボンナノチューブ(確率1/3)と半導体的な単層カーボンナノチュ
20 ープ(確率2/3)が、ランダムに同軸入れ子状に配置していると考えられてい
る。

カーボンナノチューブの製法としては、グラファイトにレーザーを照射して蒸
発させる方法や炭素電極で放電を起こす方法が従来用いられてきたが、最近では、
炭化水素ガスなどの炭素を含む原料ガスを、高温にした触媒金属表面で反応させ
25 る化学気相成長法や、さらに、微小な金属微粒子を触媒として用いて原料ガスな
どの気体の中に浮遊させた状態でカーボンナノチューブを成長させる方法等が

開発されて、カーボンナノチューブの単位時間当たりの収量が増え、また、製造コストの改善がされている。

- 近年になり、カーボンナノチューブを電子素子および電子源へ応用した場合における、重要な基本特性がいくつか報告されている。そのうちいくつかの例を挙げると、電子素子については、Nature 386巻の474頁(1997年)(Tansら(I))およびScience 275巻の1922頁(1997年)(Bockrathら)において、単電子輸送現象の典型的な特性であるクーロンブロックイドが報告されていて、単電子トランジスタへの応用が期待されている。また、Nature 393巻の49頁(1998年)(Tansら(II))では、酸化シリコン薄膜により隔てられたシリコンバックゲート電極に印可する電圧により、2個のプラチナ電極間に配置した単層カーボンナノチューブの電圧-電流特性を制御する、電界効果トランジスタ(FET: field effect transistor)特性を報告している。Nature 401巻の572頁(1999年)(Tsukagoshiら)では、両端にコバルト電極を蒸着した多層カーボンナノチューブにおいて、コヒーレントな電子スピン輸送現象が起こりトンネル磁気抵抗(TMR: tunneling magneto resistance)と同様の電気抵抗-磁場特性が報告されている。電子源については、Science 269巻の1550頁(1994年)(Rinzlerら)では、多層カーボンナノチューブからの電界放出が報告され、Japanese Journal of Applied Physics 37巻のL346頁(1998年)(齋藤(弥)ら)により、カーボンナノチューブ電界放出型電子源を備えた電子表示管の試作が報告されている。

- これら、広範な応用が期待されるカーボンナノチューブであるにもかかわらず、一部の電子表示管を除いては、カーボンナノチューブの電子素子および電子源への応用は、実際の製品に実用化される段階には至っていない。その原因としては、Journal of Physical Chemistry B 103巻の11246頁(1999年)(Daiら)で解説されているように、カーボンナノチューブの単層の電気抵抗が理論的には量子化コンダクタンス $12.9 \text{ k}\Omega$ の半分の $6.5 \text{ k}\Omega$ と期待されるのに対して、

実験で観測される単層のカーボンナノチューブの電気抵抗が、最小でも数十～数百 $k\Omega$ であり、また、報告されている電気抵抗値もまちまちである点が最も重要である。

電気抵抗を増加させ、また、電気抵抗値をばらつかせている原因は、(1) カーボンナノチューブと電極間の接触不良により接触抵抗が大きく、また、その抵抗値もまちまちである、(2) 通常の電極形成においては電極金属とカーボンナノチューブ最外層が接触するが、最外層の円筒状グラフェンシートでは、大気との反応やカーボンナノチューブの作製・精製中の反応により、炭素原子がぬけている欠陥や酸素等の原子が吸着している欠陥が存在して、電気抵抗値が影響される等である。さらに、単層のカーボンナノチューブの理想的な電気抵抗である 6.5 $k\Omega$ でも、電子素子および電子源への応用は容易でないし、接触抵抗や欠陥の存在により電気抵抗はさらに増加すると考えられる。

発明の開示

本発明では、上記の課題を解決するための手段として、多層カーボンナノチューブを構成要素とする電子素子および電子源において、多層カーボンナノチューブの同軸入れ子状に配置している個々の円筒状グラフェンシートのうちその多数の円筒状グラフェンシートに電氣的に接続されるように電極を構成する。理想的には、その電極は、全ての円筒状グラフェンシートに電氣的に接続される。さらに、電極と円筒状グラフェンシート間の接触抵抗を減少するために、電極を構成する直前にカーボンナノチューブを切削し、または、電極と円筒状グラフェンシート間の不純物の除去を行い、かつ、炭素原子と強い化学結合をする金属を用いて電極を形成する。

例えば、直径が 50 nm で最内層の円筒状グラフェンシートの直径が 10 nm の多層カーボンナノチューブの場合、電極が全ての円筒状グラフェンシートに電氣的に接続されると、約 50 層の円筒状グラフェンシートが入れ子状に配置して

いるため、多層カーボンナノチューブの電気抵抗は従来の電極形成方法と比べて約 $1/50$ に減少する。また、金属的な円筒状グラフェンシート（確率 $1/3$ ）と半導体的な円筒状グラフェンシート（確率 $2/3$ ）が電気回路的に並列に配置されるため、個々の多層カーボンナノチューブの特性におけるばらつきが緩和される。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の第1の実施例により多層カーボンナノチューブに形成された電極を示す構成図である。第2図は本発明の第2の実施例により多層カーボンナノチューブに形成された電極の構成を示す図である。第3図は本発明の第2の実施例により多層カーボンナノチューブに形成され特定の円筒状グラフェンシートに接続された電極の構成を示す図である。第4図および第5図は第15図に示す電子源の実施例を除く全ての実施例の場合の接続構造形成プロセスにおいて出発点となる製作過程を説明する模式図である。第6図は第5図と異なる接続構造の製作過程の要点を示した工程図である。第7図は本発明の第4の実施例に係る電界効果トランジスタを説明する図である。第8図は第7図と異なる実施例に係る電界効果トランジスタの製作過程を説明する図である。第9図は本発明の第5の実施例に係るトンネル磁気抵抗素子を説明する図である。第10図は本発明の第6の実施例に係るスピントランジスタの製作過程を説明する図である。第11図は本発明の第6の実施例に係るスピントランジスタの動作を説明する図である。第12図は本発明の第7の実施例に係る単電子トランジスタの製作過程を説明する図である。第13図は本発明の第8の実施例に係る電子源の製作過程を説明する図である。第14図は第13図の実施例に係る電子源と異なる結果となる電子源を説明する図である。第15図は第13図および第14図と異なる電子源を説明する図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例により説明する。

(実施例 1)

本発明の第 1 の実施例は、第 1 図に斜視図で示すように、多層カーボンナノチューブの同軸入れ子状に配置している個々の円筒状グラフェンシートのうちその多数の円筒状グラフェンシートに電氣的に接続されるように、多層カーボンナノチューブの電極との接続部を半径方向に直径の半分だけ切り欠いた構成としたものである。

実施例 1 では、多層カーボンナノチューブ 1 は、半導体製造に用いられる加工プロセスを用いて、反応性イオンエッチング等によりその両端部を直径方向に約半分が取り除かれる。その後、両端部にチタン等の金属により電極 2 および電極 3 を形成し、各電極が多層カーボンナノチューブ 1 の切り欠かれた部分で全ての層と接触することができる構造としたものである。第 1 図に示す実施例 1 の構成は、後述する 2 端子および 3 端子電子素子の基本構成となる。

実施例 1 の接続構造の特徴は、多層カーボンナノチューブの同軸入れ子状に配置している個々の円筒状グラフェンシートのうちその多数の円筒状グラフェンシートに電氣的に接続されるように電極が形成されている点で、電極と多層カーボンナノチューブ間の接触抵抗は、単に多層カーボンナノチューブの外側から電極金属を堆積した構造の場合と比べて、円筒状グラフェンシートの枚数分の一程度に減少する。例えば、直径が 50 nm で最内層の円筒状グラフェンシートの直径が 10 nm の多層カーボンナノチューブの場合、約 50 層の円筒状グラフェンシートが電極に接触することになる。

堆積する電極金属は、チタン等の炭素と強く化学結合をする金属が適していて、ジルコニウム、ハフニウム、クロム、モリブデン、タングステン、スカンジウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、タンタルはこれに含まれる。さらに、電極と多層カーボンナノチューブ間の接触抵抗を減少させるためには、反

応性イオンエッチング等で多層カーボンナノチューブの一部を取り除いた後、酸素等の不純物原子が炭素の未結合ボンドに吸着しないようなプロセスを選ぶことが重要である。そのために、電極金属を堆積する直前に、イオンシャワー等により、電極形成部を清浄化することも有効である。また、電流を担う多層カーボンナノチューブの電気抵抗は、単に多層カーボンナノチューブの外側から電極金属を堆積した場合と比べて、円筒状グラフェンシートの枚数分の一程度に減少する。また、金属的な円筒状グラフェンシート（確率1/3）と半導体的な円筒状グラフェンシート（確率2/3）が電気回路的に並列に配置されるため、個々の多層カーボンナノチューブの特性におけるばらつきが緩和される。

10 上述の説明では、複数個の円筒状グラフェンシートが同軸入れ子状に配置された多層構造を持つ多層カーボンナノチューブについて説明したが、渦巻状の多層構造を持つ多層カーボンナノチューブについても電極と多層カーボンナノチューブの接触抵抗が低減できるという点では同じ効果を得ることができる。以下、いずれの実施例においても同様である。

15 (実施例2)

本発明の第2の実施例は、第2図に斜視図で示すように、実施例1で記述した接続構造の変形の構成を示すもので、多層カーボンナノチューブ1は、半導体製造に用いられる加工プロセスを用いて、反応性イオンエッチング等によりその両端の直径方向に全部を取り除かれ清浄面を露出される。その後、チタン等の金属により電極5および電極6をその清浄面と接触するように形成する。

実施例1においては、電極2および電極3と円筒状グラフェンシートが多層カーボンナノチューブ1の長軸と直交方向に接触するのに対して、実施例2においては、電極5および電極6と円筒状グラフェンシートが多層カーボンナノチューブ4の長軸方向の面で接触することを特徴とする。

25 (実施例3)

本発明の第3の実施例は、第3図に斜視図で示すように、多層カーボンナノチ

- ューブ1の一端では、同軸入れ子状に配置している個々の円筒状グラフェンシートのうち一層または少数の円筒状グラフェンシートに電氣的に接続されるように構成した接続構造である。実施例3でも、多層カーボンナノチューブ1は、半導体製造に用いられる加工プロセスを用いて、最外層から順に円筒状グラフェン
- 5 シートを希望する層数だけ取り除かれ、その後、チタン等の金属により電極8を形成する。電極9は実施例1と同様に形成される。第3図では、一例として、5層の円筒状グラフェンシートからなる多層カーボンナノチューブにおいて、最外層から数えて第3層目の円筒状グラフェンシートに電極8を形成した接続構造である。
- 10 実施例3においては、多層カーボンナノチューブ7の最外層でない円筒状グラフェンシートを電子素子および電子源に用いることにより、炭素原子がぬけている欠陥や酸素等の原子が吸着している欠陥が少なく、理想値に近い電気抵抗値が実現されることを特徴とする。また、円筒状グラフェンシートの複数層に電極を形成して、同軸ケーブルのような構成をとることもできる。
- 15 第4図および第5図は第15図に示す電子源の実施例を除く全ての実施例の場合の接続構造形成プロセスにおいて出発点となるステップを説明する模式図である。以下、具体的な構造図面を参照しながら説明するが、図を簡略化する意味で、断面を意味するハッチングの表示は、それがあの方が分かりやすいときのみつけるものとして、無くても分かるときは省略する。
- 20 第4図(a)は本発明の多層カーボンナノチューブと電極の接続構造が形成されるべき基板100上に多数の多層カーボンナノチューブ13が配列した状態を模式的に示すもので、微小領域110に着目して拡大して示す。第4図(b)はこれらの多数の多層カーボンナノチューブ13の内、破線で囲って示す多層カーボンナノチューブの一つに着目して多層カーボンナノチューブ13の長さ方向に沿った断面で見た断面構造を示す図である。
- 25

基板100はシリコン基板10に膜厚100nmの窒化珪素薄膜11を堆積

して表面を絶縁体にした構造とされる。多層カーボンナノチューブをエチルアルコール内に分散させた溶液を基板100上に滴下あるいは噴霧して、溶媒を乾燥させることにより多層カーボンナノチューブ13を基板100の上にのせる。ここでは、多層カーボンナノチューブ13の直径は50nmであるものとする。

- 5 この結果、第4図(b)に示すように、基板100の窒化珪素薄膜11表面に多層カーボンナノチューブ13を乗せた構造が第4図(a)に示すように、基板100上にランダムに形成される。

- 第5図(a) - (e)は、第4図で説明した構成の基板を基礎として実施例1の接続構造を形成するプロセスを説明する図であり、左側に平面図を、右側にこれに対応する多層カーボンナノチューブ13の長さ方向に沿った断面で見た断面構造を示す。いずれも一つの多層カーボンナノチューブ13に着目した図である。また、各種の膜の膜厚の値の例と図の表現とは対応していない。

- まず、第5図(a)に示すように、多層カーボンナノチューブ13をのせた基板100に膜厚10nmのガラス薄膜14と膜厚5nmのチタン薄膜15を蒸着した後、膜厚50nmのレジスト膜16を回転塗布法で形成する。第5図(a)の平面図では、多層カーボンナノチューブ13を破線で示す。

- レジスト膜16を形成後、原子間力顕微鏡をベースとした走査プローブ顕微鏡で基板100を検査して、本発明の接続構造が形成可能な多層カーボンナノチューブ13を探す。すなわち、第4図(a)を参照して明なように、あまりに密に、あるいは、重なっているほど近接した状態で多層カーボンナノチューブ13が分布している部分では、形成した電極が接触してしまう可能性があるから、第4図(a)に鎖線で囲って示すように周辺に余裕のある多層カーボンナノチューブ13を選択する。この選択された多層カーボンナノチューブ13の位置は図示しないコンピュータに記憶させて次のステップのリソグラフィで使用する。

- 25 次に、第5図(b)に示すように、選択された多層カーボンナノチューブ13の位置データを基礎に、原子間力顕微鏡をベースとした走査プローブリソグラフ

イーで多層カーボンナノチューブ13の電極を付けるべき両端部分がレジストパターンから露出するようにレジスト膜16を露光して、レジストパターンを形成する。レジストパターン形成後、フッ化水素酸でチタン薄膜15およびガラス薄膜14をエッチングした後、レジスト膜16を除去して不要部分を除去する。

- 5 ここで、原子間力顕微鏡をベースとした走査プローブリソグラフィーとは Applied Physics Letters61巻の2293頁(1992年)(Majumderら)および Journal of Vacuum Science and Technology B15巻の1811頁(1997年)(Wilderら)に記載されているように、原子間力顕微鏡用の微小カンチレバー付き探針を用い探針-基板間に電圧を印加し、探針直下のレジスト膜に電流
- 10 を流すことによりレジストにパターンを作製する方法である。この方法ではレジスト表面に現れた試料表面の凹凸をナノメートルレベルで観察し、任意の位置にパターンを作製することができる。そのため、多層カーボンナノチューブ13によるレジスト膜16表面に現れた凹凸を観察して、多層カーボンナノチューブ13の位置を求め、多層カーボンナノチューブ13の任意の位置にレジストパターン
- 15 を作製することができる。

次に、第5図(c)に示すように、酸素を用いた反応性イオンエッチングにより多層カーボンナノチューブ13を直径の半分である25nmまで取り除く。その後、再び、同様のプロセスで残っていたチタン薄膜15およびガラス薄膜14を完全に除去する。

- 20 次に、第5図(d)に示すように、両端を削られた多層カーボンナノチューブ13に、膜厚10nmのチタン薄膜17と膜厚50nmのレジスト膜18を積層する。次いで、原子間力顕微鏡をベースとした走査プローブリソグラフィーにより、多層カーボンナノチューブ13の削った両端部分を覆いそれぞれが分離している形のレジストパターンを作製する。レジストパターン作成後、フッ化水素酸
- 25 を用いてエッチングする。

第5図(e)に示すように、その後、レジスト膜18を除去することにより、

チタン電極 2、3 として残すべき膜厚 10 nm のチタン薄膜 17 以外の部分を露出させることが出来る。

先にも述べたように、第 5 図で説明したプロセスの主要部は他の実施例の接続構造においても基礎となるものとして用いられる。

- 5 第 6 図 (a) ~ (d) は他の接続構造形成プロセスの要点を示した工程図である。この例では、第 5 図 (b) で説明した構造が出発点となる。これを第 6 図 (a) に示す。

- 次に、第 6 図 (b) に示すように、膜厚 20 nm のチタン薄膜 26 を試料表面の全体に積層する。この状態では、レジスト膜 16 と多層カーボンナノチューブ 10 13 とはチタン薄膜 26 に覆われるので、平面図では破線で示される。

次に、第 6 図 (c) に示すように、全体を 800-1000℃ に加熱し、加熱することにより多層カーボンナノチューブ 13 とチタン薄膜 26 の接触している部分で化学反応を起こさせ、炭化チタン 27 を生成させる。

- 次に、第 6 図 (d) に示すように、フッ化水素酸と有機溶媒を用いて表面のチタン薄膜 26、チタン薄膜 15、ガラス薄膜 14 を除去する。さらに硝酸で、多層カーボンナノチューブ 13 の両端の炭化チタン 27 を溶解、除去することにより多層カーボンナノチューブ 13 の両端を削った構造が得られる。第 6 図 (d) に示す構造は第 5 図 (c) に示す構造と同じである。

- その後、図示は省略するが、第 5 図の形成プロセスと同様にして多層カーボンナノチューブ 13 の内部の円筒状グラフェンシートに接触したチタン電極を得ることができる。

(実施例 4)

- 本発明の第 4 の実施例を第 7 図および第 8 図を参照して説明する。実施例 4 は実施例 1 から実施例 3 で記述した接続構造を応用した多層カーボンナノチューブ 25 プー電界効果トランジスタ (FET: field effect transistor) である。この例では、第 5 図 (e) で説明した構造がそのまま多層カーボンナノチューブ

電界効果トランジスタとして利用される。これを第7図に示す。第7図では、構造は5図(e)で説明した構造と同じであるが、シリコン基板10に代えてドーブしたシリコン基板28を用いる点においてのみ異なる。

第7図に示す多層カーボンナノチューブFETの構成では、第5図に示す二つのチタン電極17をソース電極32およびドレイン電極33として利用する。ドーブしたシリコン基板28はゲート電極として利用する。この構成によれば、ソース電極32とドレイン電極33間の電流-電圧特性をシリコン基板28に印加するゲート電圧で制御することができ、FET特性を示す。この実施例の場合、ドーブしたシリコン基板28を個々の多層カーボンナノチューブFETに共通のものとすると、独立に制御することができない。したがって、シリコン基板28は個々の多層カーボンナノチューブFETを独立に制御することができるように、電気的に分離されたものとする必要があるとなる。

第8図に多層カーボンナノチューブ電界効果トランジスタの他の例を示す。この例では、第5図(e)で説明した構造を多層カーボンナノチューブ電界効果トランジスタの出発点として利用する。

第8図(a)は、第5図(e)で説明した構造と同じである。窒化珪素薄膜11上に配列された多層カーボンナノチューブ13の両端にチタン電極17が形成されている。

第8図(b)に示すように、この上に、膜厚5-10nmのガラス薄膜39を堆積させる。したがって、多層カーボンナノチューブ13および両端のチタン電極17は破線で示される。

次に、第8図(c)に示すように、ガラス薄膜39上に金属薄膜とレジスト膜を堆積させた後原子間力顕微鏡をベースとした走査プローブリソグラフィーにより、両端のチタン電極17の最上面の領域部分を残すようにレジストパターンを作製し、レジストパターン作成後、フッ化水素酸を用いてエッチングし、レジストを除去することにより、両端のチタン電極17の最上面に対応する部分のみ

にガラス薄膜39を残すことができる。

次に、第8図(d)に示すように、第8図(c)に示す構造に対してゲート電極として利用するための電極材料薄膜40を形成してその上にレジスト膜を堆積させた後、原子間力顕微鏡をベースとした走査プローブリソグラフィーにより、
5 電極40に対応する部分を残すようにレジストパターンを作製し、レジストパターン作成後、フッ化水素酸を用いてエッチングし、レジストを除去することにより、電極40に対応する部分を残すことができる。

両端のチタン電極17をソース電極37およびドレイン電極38として、この間の電流-電圧特性をゲート電極40に印加する電圧で制御することができ、F
10 E T特性を示す。

(実施例5)

本発明の第5の実施例を第9図を参照して説明する。実施例5は実施例1から実施例3で記述した接続構造を応用した多層カーボンナノチューブトンネル磁気抵抗素子(TMR素子)であり、多層カーボンナノチューブにおいて、コヒーレントな電子スピン輸送現象が起こりトンネル磁気抵抗(TMR: tunneling
15 magneto resistance)と同様の電気抵抗-磁場特性が現れることを利用している。

この例では、第5図(e)で説明した構造がそのまま多層カーボンナノチューブトンネル磁気抵抗効果素子として利用される。これを第9図に示す。第9図
20 では、構造は5図(e)で説明した構造と同じであるがチタン電極17に代えて電導電子のスピンが偏極している磁性金属を堆積することにより電極45および電極46を形成する点において異なる。電導電子のスピンが偏極している磁性金属としては鉄、ニッケル、コバルト等やそれらの合金は、偏極率が40-50%の磁性金属が材料として適している。また、マンガン系ペロブスカイト($\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, $0.2 < x < 0.5$; AはSr, Ca, Ba等)は、偏極率が最大で100%になる磁性金属で、電極45および電極46の材料として適してい

る。これらの磁性金属は、多層カーボンナノチューブの炭素と強く化学結合するとは限らないので、実施例1で記述したチタン等の炭素と強く化学結合をする金属を単原子層～数原子層堆積してから上記磁性金属を堆積することにより、電極45および電極46と多層カーボンナノチューブ13間の接触抵抗を減少できる。

実施例5の多層カーボンナノチューブ-TMR素子では、電極45と電極46の磁化方向が反平行であるか平行であるかによって電極45-電極46間の電気抵抗が増減する現象を用いる。電極45および電極46の磁化方向を反転させるためには、電極45および電極46に磁場を印加する。電極45および電極46では、その構造、材質、結晶粒の大きさ等を変えることにより、磁化方向を反転させるために必要な磁場の大きさを変えることができる。電極45と電極46の磁化方向が最初は平行である場合を考えると、電極45および電極46に印加する磁場が増加するに従い、電極45または電極46のどちらか一方の磁化方向が反転して電極45-電極46間の電気抵抗が増加する。さらに大きな磁場を印加すると、反転しないで残っていた電極45または電極46の磁化方向が反転するため、電極45と電極46の磁化方向が再び平行になり電極45-電極46間の電気抵抗は最初の値まで減少する。印加する磁場を逆転させて零から増加すると、上記の電極45-電極46間の電気抵抗変化が再現する。

実施例5の多層カーボンナノチューブ-TMR素子は、印加する磁場の大きさにより電極45-電極46間の電気抵抗の変化を生じるので、磁気テープや磁気ディスクなどの読み出しヘッドにおける磁気検出に応用できる。また、第9図に示す多層カーボンナノチューブ-TMR素子を、第4図(a)に示すように、二次元的に多数配列された多層カーボンナノチューブ13によって構成し、この多層カーボンナノチューブ-TMR素子の層の上に絶縁層を形成して個々の多層カーボンナノチューブ-TMR素子の近傍で互いに直交するワード線およびビット線を配置して、ワード線およびビット線により多層カーボンナノチューブ-

TMR素子に磁場を印加する構成とすれば、磁場を用いたランダムアクセスメモリー (MRAM) として利用できる。

(実施例6)

本発明の第6の実施例を第10図を参照して説明する。実施例6は実施例1から実施例3で記述した接続構造を応用した多層カーボンナノチューブスピン
5 トランジスタであり、磁性金属から多層カーボンナノチューブにスピン偏極した電子が注入され、コヒーレントな電子スピン輸送現象が起こることを利用している。この例では、第9図で説明した構造を多層カーボンナノチューブスピントランジスタの出発点として利用する。

10 第10図(a)に示すように、第9図で説明した構造の上に、アルミ薄膜層A1を形成してレジスト膜49を堆積させる。

次に、第10図(b)に示すように、レジスト膜49に対して、原子間力顕微鏡をベースとした走査プローブリソグラフィーにより多層カーボンナノチューブ13の中央部に第3電極であるベース電極53を形成するため、このベース電
15 極53の形成部分50のレジストのみを除去できるようにレジストパターンを作製する。レジストパターン作成後、有機溶媒を用いてエッチングし、この部分50のレジストのみを除去し、次いで、この部分のアルミ薄膜層A1をアルカリ溶液を用いて除去する。

次に、第10図(c)に示すように、残りのレジスト膜49を除去し、アルミ
20 薄膜層A1に形成した除去部分50を利用して、さらに、ベース電極53を形成するために多層カーボンナノチューブ13の中央部を酸素を用いた反応性イオンエッチングにより取り除く。次いで、中央部を切り欠かれた多層カーボンナノチューブ13とアルミ薄膜層A1の切り欠き部50にベース電極53とするための電極材料を堆積する。この電極材料は実施例1で述べたチタン等の炭素と強
25 く化学結合をする金属が適している。その後、アルミ薄膜層A1をアルカリ溶液を用いて除去することにより磁性金属電極45、46およびベース電極53を露

出させる。なお、ここでは磁性金属電極45、46はエミッタ電極51およびコレクタ電極52と表されている。

- 第11図は多層カーボンナノチューブスピントランジスタの動作を説明する模式図である。エミッタ電極51、コレクタ電極52およびベース電極53は、
- 5 直流電源Vを通して回路を形成している。多層カーボンナノチューブスピントランジスタでは、磁性金属で形成されたエミッタ電極51とコレクタ電極52の磁化方向が平行であるか反平行であるかによってコレクタ電極52に流れるコレクタ電流 I_c が反転する。すなわち、エミッタ電極51とコレクタ電極52の磁化方向が平行である場合は、エミッタ電極51に流れ込むエミッタ電流 I_e の
- 10 ほとんどすべてがコレクタ電極52から流れ出し、コレクタ電流 I_c の方向は第8図(b)のコレクタ電流 I_c の矢印の方向である。一方、エミッタ電極51とコレクタ電極52の磁化方向が反平行である場合は、エミッタ電極51に流れ込むエミッタ電流 I_e はほとんどコレクタ電極52からは流れ出ず、逆にコレクタ電極52に電流が流れ込み、コレクタ電流 I_c の方向は第11図のコレクタ電流
- 15 I_c の矢印と逆の方向になる。エミッタ電極51およびコレクタ電極52の磁化方向を反転させるためには、実施例5と同様に、エミッタ電極51およびコレクタ電極52に磁場を印加する。

- 第10図の多層カーボンナノチューブスピントランジスタにおいて、電流を感知する電子素子、または、負荷抵抗をコレクタ電極52とベース電極53の間に挿入することによりコレクタ電流 I_c を測定するか、または符号を判定することにより、多層カーボンナノチューブスピントランジスタに印加されている磁場の大きさや方向が判断できるので、磁気テープや磁気ディスクなどの読み出しヘッドにおける磁気検出に応用できる。また、第10図の多層カーボンナノチューブスピントランジスタを二次元的に多数配列し、個々の多層カーボンナノチューブスピントランジスタの近傍で互いに直交するワード線およびビット線
- 25 等を配置して、ワード線およびビット線等により多層カーボンナノチューブス

ピントランジスタに磁場を印加する構成により、磁場を用いた情報記憶素子、電流増幅素子、論理素子等に応用できる。

(実施例 7)

本発明の第 7 の実施例を第 12 図を参照して説明する。実施例 7 は実施例 1 から実施例 3 で記述した接続構造を応用した多層カーボンナノチューブ単電子トランジスタ (SETT: single-electron-tunneling transistor) である。この例では、第 10 図 (b) で説明した構造を多層カーボンナノチューブスピントランジスタの出発点として利用する。

第 12 図 (a) は、第 10 図 (b) で説明した構造と同じである。窒化珪素薄膜 11 上に配列された多層カーボンナノチューブ 13 の両端にチタン電極 17 が形成されている。

次に、第 12 図 (b) に示すように、レジスト膜 49 に対して、原子間力顕微鏡をベースとした走査プローブリソグラフィーにより、多層カーボンナノチューブ 13 の中央部に分離独立された量子ドット 62 を形成するため、この量子ドット 62 の形成のための切り欠き部分 50 のレジストのみを除去できるようにレジストパターンを作製する。レジストパターン作成後、有機溶媒を用いてエッチングし、この部分 50 のレジストのみを除去し、次いで、この部分のアルミ薄膜層 A1 をアルカリ溶液を用いて除去する。

次に、第 12 図 (c) に示すように、残りのレジスト膜 49 を除去し、アルミ薄膜層 A1 に形成した除去部分 50 を利用して、さらに、量子ドット 62 を形成するために多層カーボンナノチューブ 13 の中央部の 2ヶ所 55 を酸素を用いた反応性イオンエッチングにより取り除く。その後、アルミ薄膜層 A1 をアルカリ溶液を用いて除去することによりチタン電極 17 を露出させる。

次に、第 12 図 (d) に示すように、表面全体に窒化珪素薄膜等の絶縁体薄膜 60 を堆積し、次いで、ゲート電極 61 となる金属薄膜層を堆積した後、再び、レジスト層を設けて量子ドット 62 に対応する位置に第 3 電極であるゲート電

- 極61を形成するためのレジストパターンを形成し、ゲート電極61を形成する。
ここではチタン電極17はソース電極58およびドレイン電極59として表示
されている。ソース電極58およびドレイン電極59の電極金属は、実施例1で
述べたチタン等の炭素と強く化学結合をする金属が適している。なお、量子ドッ
5 ト62は、多層カーボンナノチューブ13から切り離され分離独立されたもので
ある必要は無く、第10図で説明したようなベース電極53と同じように、多層
カーボンナノチューブ13の切り欠き部に多層カーボンナノチューブ13とは
分離された状態で金属を堆積して極微細粒子を形成して用いることが可能であ
る。もっとも、この方が製作過程は増えることになる。
- 10 第12図の多層カーボンナノチューブ-SETTにおいては、量子ドット62
に電子が1個与えられると量子ドット62の静電エネルギーが1電子分のクー
ロンエネルギー $E = e^2 / 2C$ 程度増加するため、次の1個の電子を量子ドット
62に与えるためにはEより大きいエネルギーを与える電圧がソース電極58
ードレイン電極59間に印加される必要がある。但し、ここで、eは1電子の電
15 荷、Cは量子ドット62と周辺の電極の静電容量である。したがって、ソース電
極58ードレイン電極59間の電流をゲート電極61に印加する電圧により電
子1個の制度で制御できる。

(実施例8)

- 本発明の第8の実施例は、第1実施例から第3実施例で記述した接続構造を応
20 用した電子源であり、第13図はその構成例を示す断面図である。

第13図(a)は、第5図(c)で説明した構造と同じである。窒化珪素薄膜
11上に配列された多層カーボンナノチューブ13の両端に切り欠きが形成さ
れている。

- 第13図(b)に示すように、第5図(d)で説明したのと同様の手順で多層
25 カーボンナノチューブ13の切り欠きの片端に電極17を形成する。

次に、第13図(c)に示すように、この上に、十分な膜厚の絶縁膜、たとえ

ば、ガラス薄膜71を堆積させる。したがって、多層カーボンナノチューブ13
および片端のチタン電極17は破線で示される。

次に、第13図(d)に示すように、ガラス薄膜71上に金属薄膜72とレジ
スト膜を堆積させた後原子間力顕微鏡をベースとした走査プローブリソグラフ
5 イーにより、両端のチタン電極17の最上面の領域部分を残すようにレジストパ
ターンを作製し、レジストパターン作成後、フッ化水素酸を用いてエッチングし、
レジストを除去することにより、多層カーボンナノチューブ13の片端のチタン
電極17の無い部分を額縁状に取り囲む領域のみのガラス薄膜71および金属
薄膜72の積層構造を残すことができる。なお、第13図(d)ではチタン電極
10 17は電子源電極68として示される。

この構造で、電子源電極68と金属薄膜72との間に所定の電圧を印加すると、
多層カーボンナノチューブ13から電子を引き出すことができる。図示はしない
が、これを電子源として表示装置等に応用することができる。

本実施例によれば、非常に小さい電子源ができる反面、放出できる電子数が少
15 ないと言う問題がありうる。その場合は、一定の広さの領域の電子源を合わせて
一つの電子源とすればよい。

第14図に、第13図で説明した実施例の電子放出源となる多層カーボンナノ
チューブ13の他の断面構造の例を示す。多層カーボンナノチューブ13の断面
を図のように構成できることは、実施例4-7で説明したステップから容易に理
20 解できるので、説明は、省略する。

第15図に、今までの実施例で採用した構造とは異なる電子源の実施例を示す。

まず、シリコン基板10に膜厚100nmの窒化珪素薄膜11を堆積して表面
を絶縁体にした構造の基板100を形成する点では今までの実施例と同じであ
るが、窒化珪素薄膜11上に多層カーボンナノチューブ13を乗せるステップと
25 これに電極を接続するステップが異なる。

基板100を形成後、多層カーボンナノチューブ13を分散させたSOG(ス

ピンオングラス) 薄膜66を形成する。次いで、SOG薄膜66上にレジスト膜を回転塗布法で作成し、光リソグラフィー、電子線リソグラフィー、または、走査プローブリソグラフィーで、電極68を形成すべき位置にレジストパターンを作製した後、フッ化水素酸でSOG薄膜66をエッチングしてこの部分のSOG

5 薄膜66を除去する。このとき、SOG薄膜66中に分散する多層カーボンナノチューブ13の密度を適当に選び、エッチング後のSOG薄膜66から多層カーボンナノチューブ13が適当な密度の範囲で露出するようにする。すなわち、本実施例では、電子源が適当な大きさをもつことが許されることにかんがみて、前述した実施例のように多層カーボンナノチューブ13を探してこれに電極を接

10 続するのではなく、多層カーボンナノチューブ13が適当な密度の範囲で露出するようにSOG薄膜66を形成し、適当な位置に電極を形成することで、確率的に適当な数の多層カーボンナノチューブ13が接続されることを期待するものである。

次に、多層カーボンナノチューブ13のうちSOG薄膜66の除去部分から露

15 出した部分を、酸素を用いた反応性イオンエッチングにより取り除く。このようにして多層カーボンナノチューブ13の片端を削った後、第2図に示す実施例2の接続構造をもつように、チタン等の炭素と強く化学結合をする金属を堆積して電極68を形成する。

次に、SOG薄膜66を機械研磨等により表面から深さ方向に研磨して、凹凸

20 の少ない平坦な表面を作製すると同時に、表面から多層カーボンナノチューブ13の片端を露出させる。SOG薄膜66と多層カーボンナノチューブ13とを硬さで比較すると多層カーボンナノチューブ13のほうがはるかに硬いから、SOG薄膜66を機械研磨するとSOG薄膜66の表面から多層カーボンナノチューブ13の片端が露出することになる。

25 次に、第13図(c)および(d)で説明したと同様のステップで、窒化珪素薄膜等の絶縁体薄膜69と引き出し電極72を形成する。絶縁体薄膜69と引き

出し電極 7 2 は S O G 薄膜 6 6 上で多層カーボンナノチューブ 1 3 の露出部を囲むように形成する。引き出し電極 7 2 は、図では、四角形としたが、円形または多角形の電極のいずれでも良い。

5 なお、第 1 5 図では引き出し電極 7 2 の中心部に多層カーボンナノチューブ 1 3 が一つだけあるようにしたが、2 つ以上の多層カーボンナノチューブ 1 3 が存在するほうが確率的には高い。

第 1 3 図から第 1 5 図に示す実施例 8 の多層カーボンナノチューブ電子源においては、多層カーボンナノチューブの直径が典型的には 5 0 n m 以下で、そのため多層カーボンナノチューブ先端において電界集中が起こり、引き出し電極 7
10 2 に印加する電圧により多層カーボンナノチューブ先端から電界放射により電子が放出される。実施例 8 の多層カーボンナノチューブ電子源により放出した電子を十分に加速して蛍光スクリーン等に照射することにより蛍光表示管やディスプレイを構成することができる。

15 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明にかかる電子素子および電子源はカーボンナノチューブの基本特性の応用を可能にするために必要不可欠な電極の形成方法を用いており、半導体電子素子のさらなる極微細化、動作速度向上、高度集積化、低消費電力化に有用であり、また、軽量で明るいフラット・パネル・ディスプレイ
20 の製作に有用である。

請求の範囲

1. 表面が絶縁体とされた基板、該基板上に配列された多層カーボンナノチューブ、該多層カーボンナノチューブの両端が清浄面とされた後に電極材と接触させられた構造をもつことを特徴とする電子素子。
- 5 2. 前記多層カーボンナノチューブの少なくとも一端がその半径方向に切り欠かれて清浄面とされた後に電極材と接触させられた構造をもつ請求項1記載の電子素子。
3. 前記半径方向への切り欠きが多層カーボンナノチューブの最外層から数層分の切り欠きである請求項2記載の電子素子。
- 10 4. 前記電極材が炭素原子と強い化学結合をする金属である請求項1から3のいずれかに記載の電子素子。
5. 前記電子素子が電界効果トランジスタである請求項1から4のいずれかに記載の電子素子。
6. 前記電極材が電導電子のスピンが偏極している磁性金属で構成され、トン
- 15 ネル磁気抵抗素子を形成した請求項1から4のいずれかに記載の電子素子。
7. 前記電極材が電導電子のスピンが偏極している磁性金属で構成されるとともに、前記多層カーボンナノチューブの中央部に電極が形成されているスピントランジスタを形成した請求項1から4のいずれかに記載の電子素子。
8. 前記多層カーボンナノチューブの中央部が切り欠かれるとともに、この位
- 20 置に前記多層カーボンナノチューブとは絶縁された量子ドットが形成され、かつ、この量子ドットに対応する位置に絶縁された電極を設けた単電子トランジスタを形成した請求項1から4のいずれかに記載の電子素子。
9. 前記電導電子のスピンが偏極している磁性金属として鉄、ニッケル、コバルトおよびこれらの合金あるいはマンガン系ペロブスカイト($\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, $0.2 < x < 0.5$; AはSr, Ca, Ba)のいずれかである請求項6から8のいずれかに記載の電子素子。
- 25

10. 表面が絶縁体とされた基板、該基板上に配列された多層カーボンナノチューブ、該多層カーボンナノチューブの片端が清浄面とされた後に該片端に接触させられた電極材、前記多層カーボンナノチューブの他の片端を取り巻くように絶縁膜を介して形成された電極材とよりなることを特徴とする電子源。

- 5 11. 前記多層カーボンナノチューブの少なくとも一端がその半径方向に切り欠かれて清浄面とされた後に電極材と接触させられた構造をもつ請求項10記載の電子源。

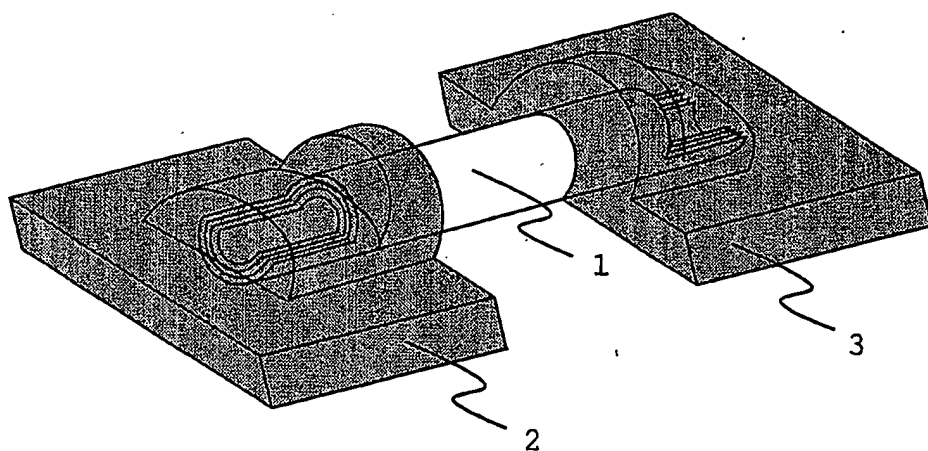
12. 前記半径方向への切り欠きが多層カーボンナノチューブの最外層から数層分の切り欠きである請求項11記載の電子源。

- 10 13. 前記電極材が炭素原子と強い化学結合をする金属である請求項10から12のいずれかに記載の電子源。

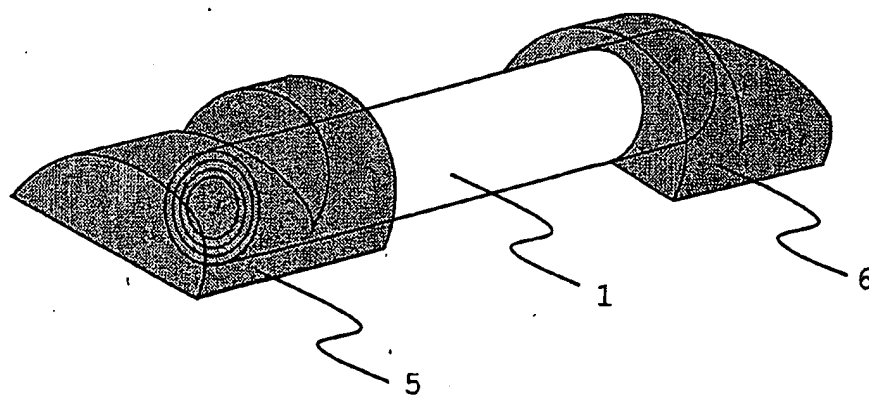
14. 前記多層カーボンナノチューブが多層カーボンナノチューブを分散させたスピノングラス薄膜の形成により前記絶縁基板表面に配列されたものである請求項10から13のいずれかに記載の電子源。

1 / 14

第1図

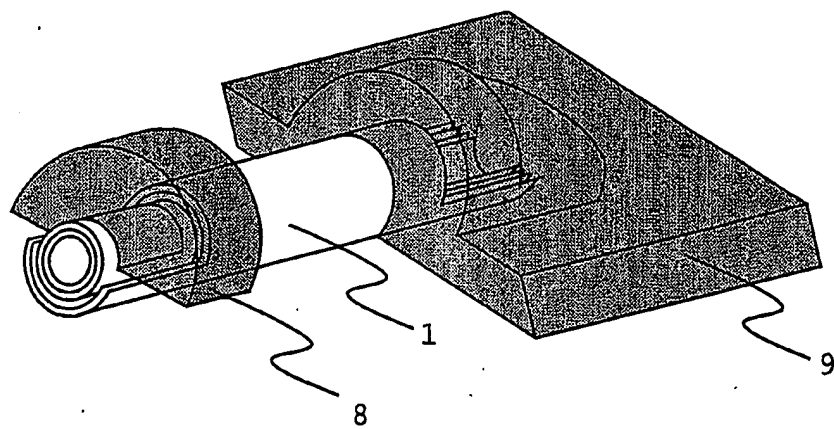


第2図



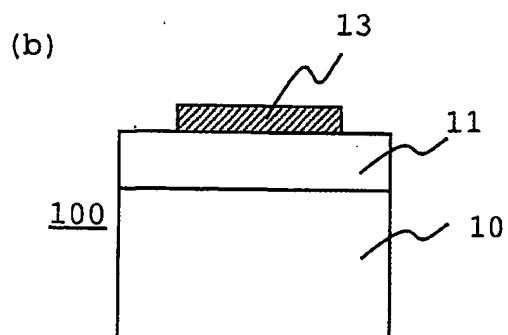
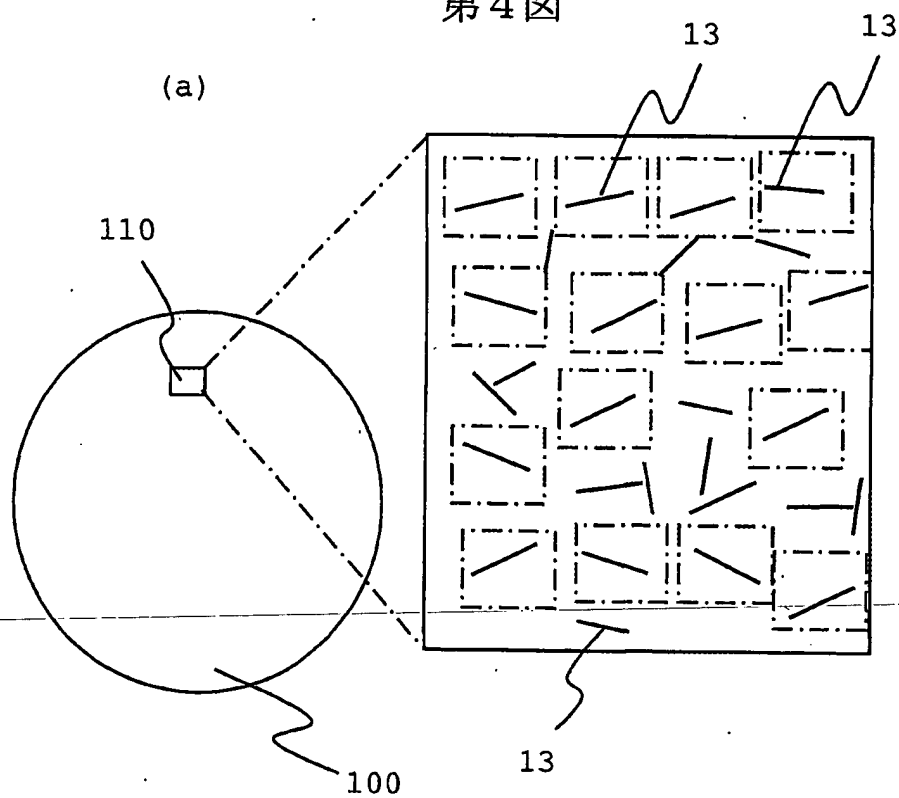
2 / 14

第3図



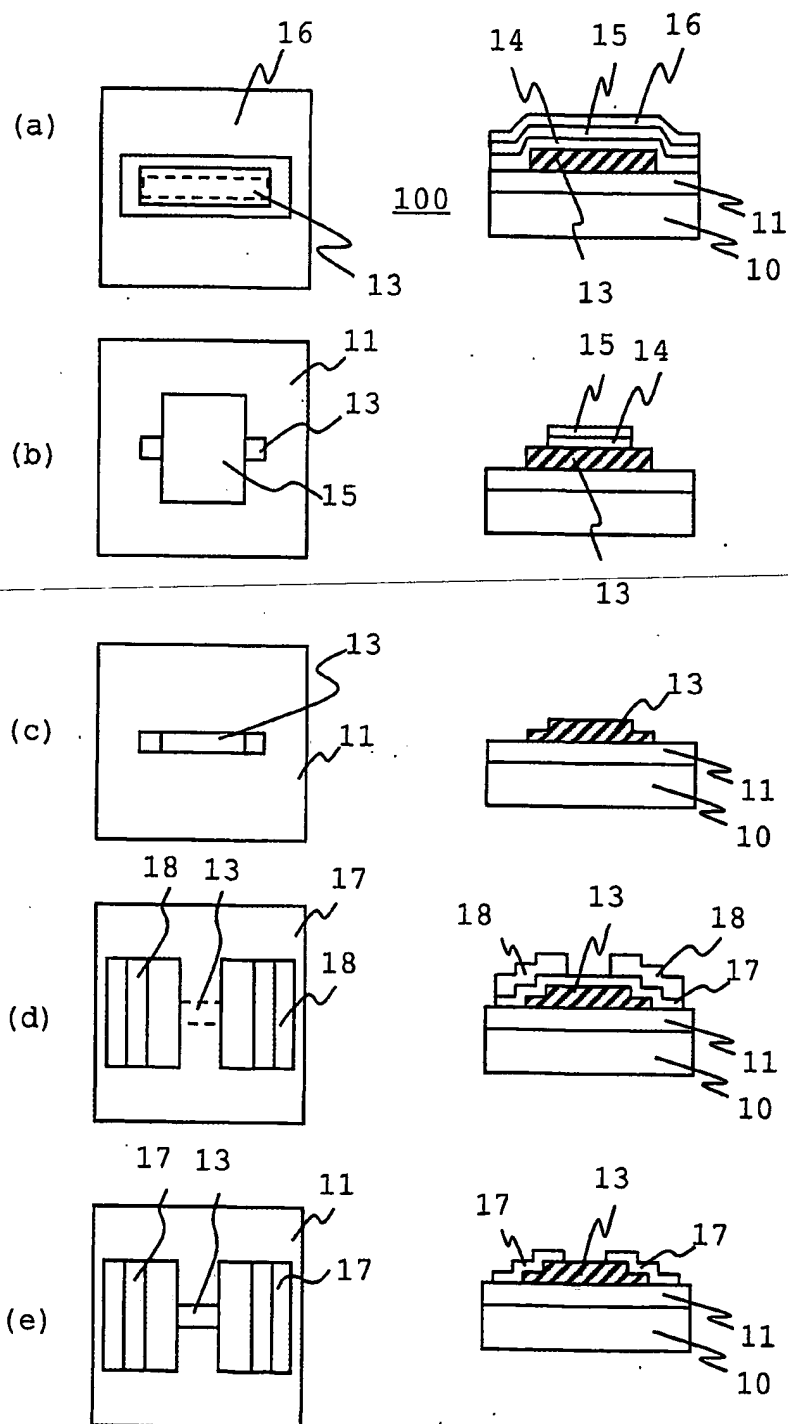
3 / 14

第4図



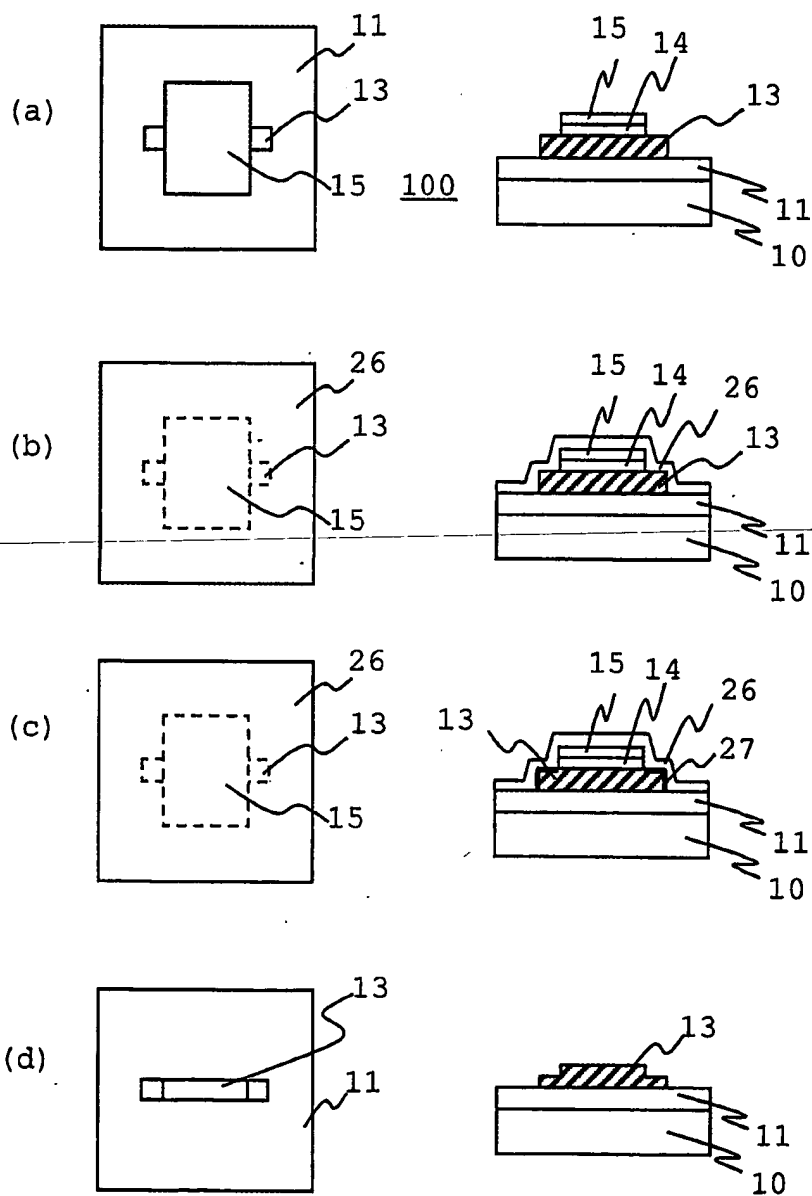
4 / 1 4

第5図



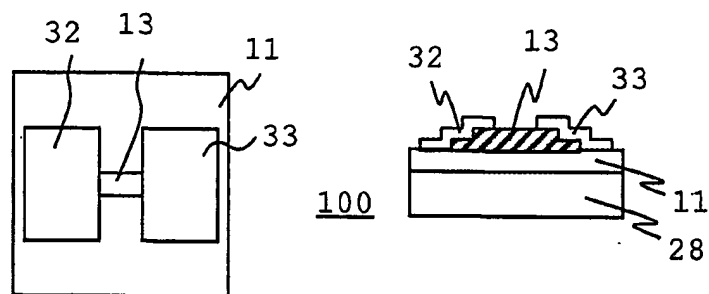
5 / 14

第6図



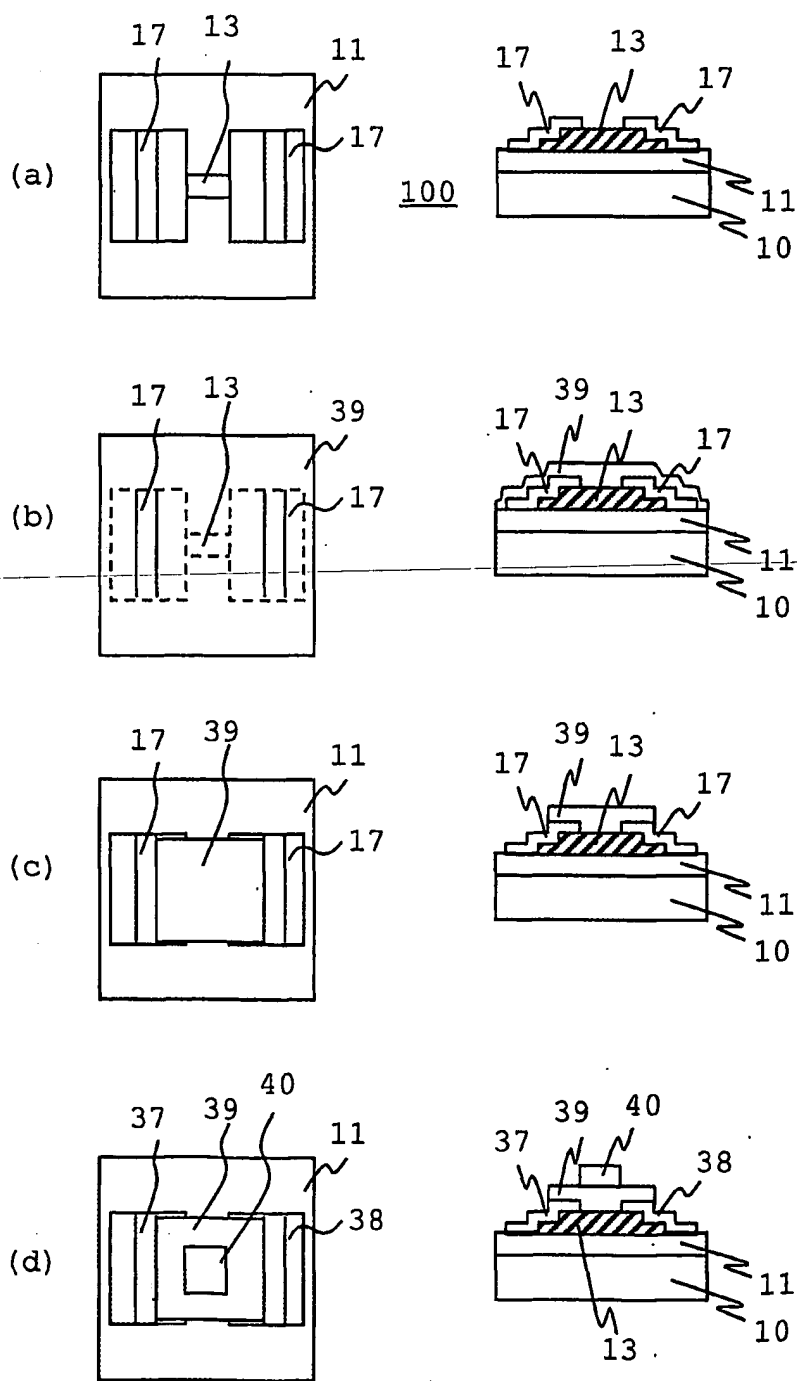
6 / 14

第7図



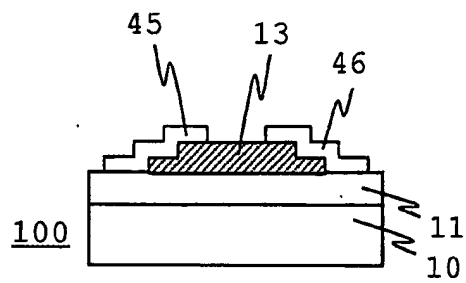
7 / 14

第8図



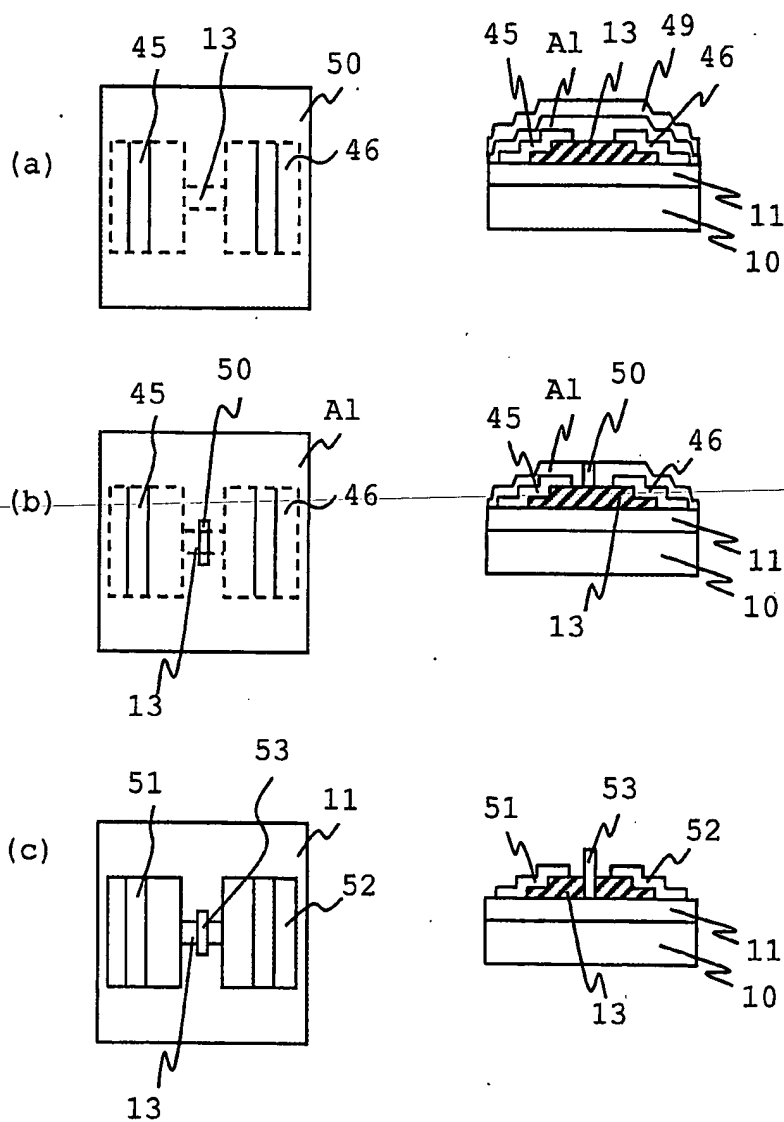
8 / 14

第9図



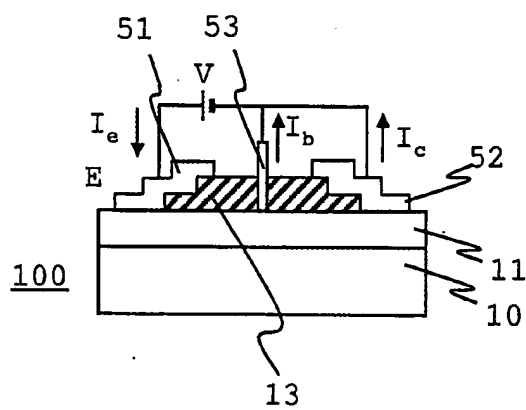
9/14

第10図



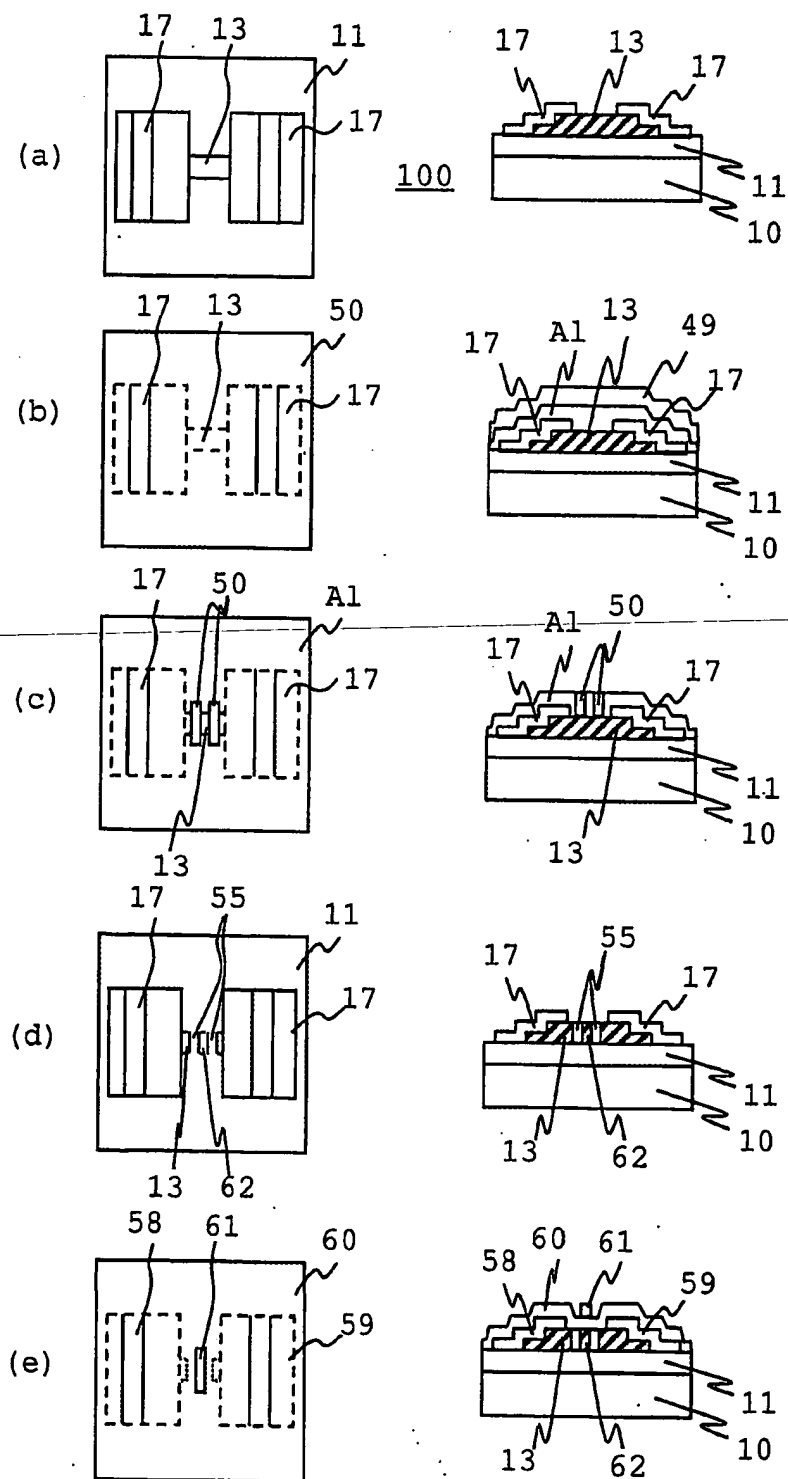
10/14

第11図



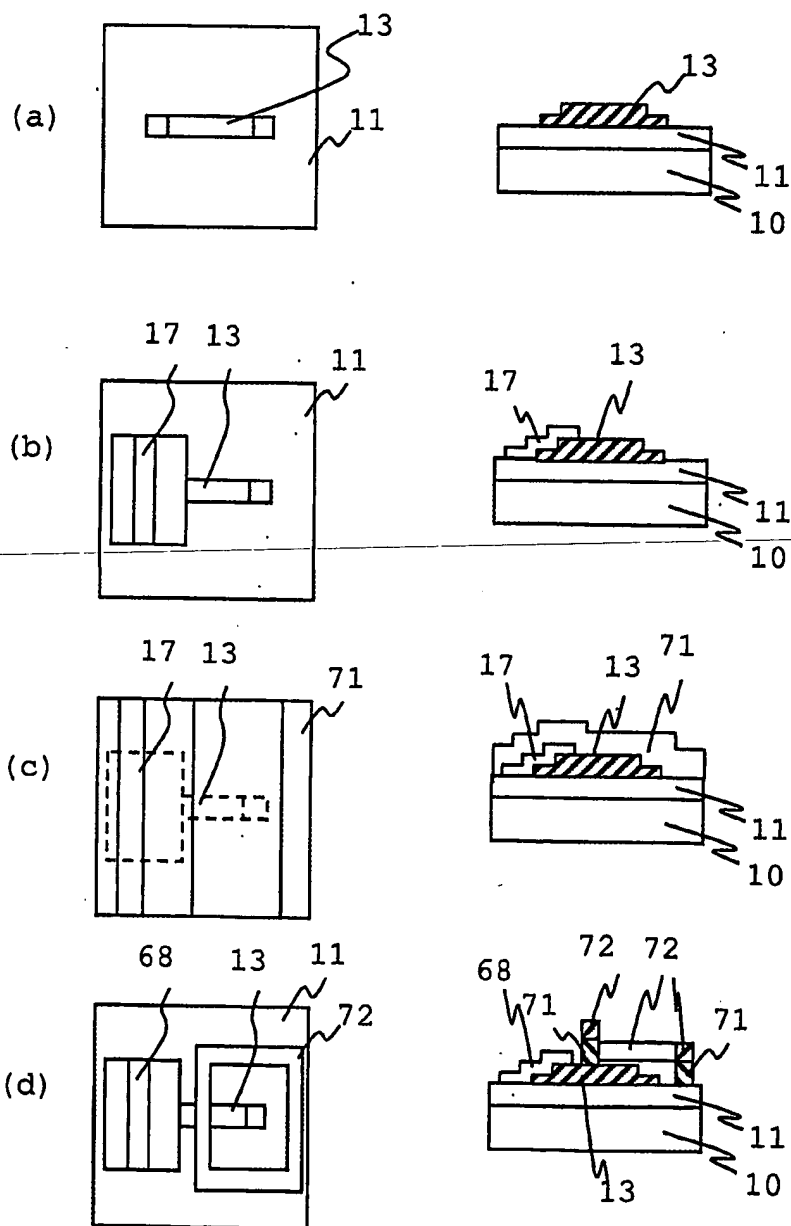
11/14

第12図



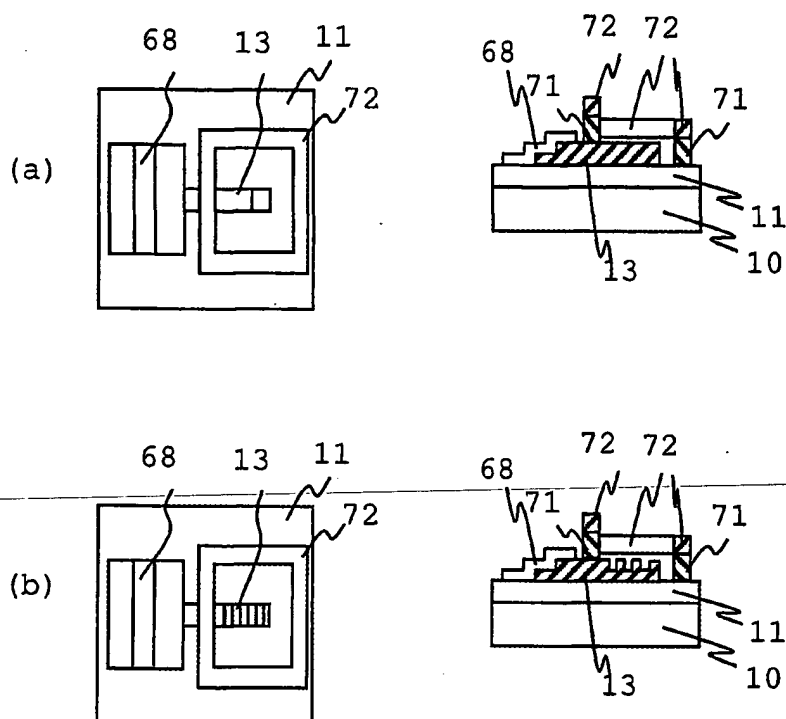
12/14

第13図



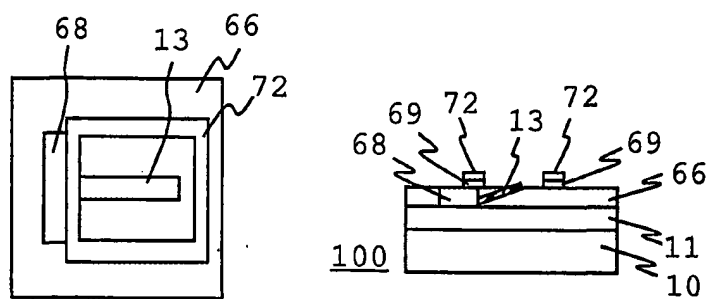
13/14

第14図



14/14

第15図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.